Ueber das

Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät
2. Sektion

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt im Dezember 1926

von

Ingofroh Dennstedt
aus Hamburg.

München 1927.
Druck von Karl Urschall.

Ueber das

Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät
2. Sektion

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt im Dezember 1926

von

Ingofroh Dennstedt
aus Hamburg.

München 1927.
Druck von Karl Urschall.

Referent: Geh.-Rat Prof. Dr. H. Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung:
12. Januar 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Vater.

Vorliegende Arbeit entstand im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und im Chemischen Laboratorium des Staates an der Universität München.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Heinrich Wieland, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger und stets hilfsbereiten Leitung nachstehende Untersuchungen ausgeführt wurden, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.

Theoretischer Teil.

Von den vielen Methoden, freie Radikale — freie ungesättigte Komplexe von atomartigem Charakter und von abnormer Valenzzahl — darzustellen, ist die von Wieland in Arbeit genommene Herstellungsweise, die thermische Zersetzung labiler Azokörper in indifferenten Lösungsmitteln, besonders wertvoll. Denn dieses Verfahren gibt uns die Möglichkeit, das Verhalten auch sehr labiler Radikale kennen zu lernen, wenn sie auf sich selbst angewiesen sind. Die Bedeutung der Kenntnis der Eigenschaften von Atomkomplexen wie Äthyl, Phenyl oder Benzoyl liegt darin, daß hierdurch wieder Rückschlüsse auf den Mechanismus von Reaktionen gezogen werden können, die durch die Schnelligkeit der Umsetzungen sonst der Beobachtung unzugänglich sind. Die Neigung des Radikals Phenyl, sich mit Wasserstoff abzusättigen, und andrerseits das Verhalten von Äthyl[1]), sich durch Abgabe von Wasserstoff zu stabilisieren, klären so z. B. die Bildung von Benzol und Äthylen bei der Umsetzung von Phenylnatrium und Äthylbromid nach Schlubach und Goes[2]) dahin auf, daß diese beiden Stoffe durch Disproportionierung aus den in erster Phase dabei auftretenden Radikalen Phenyl und Äthyl entstanden sind. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß das als Hauptprodukt entstehende Äthylbenzol auch von diesen Radikalen stammt, da dies im Widerspruch zu der Unbeständigkeit des Phenylradikals (siehe später) steht.

Der Vorgang der Stickstoffabspaltung aus labilen Azokörpern durch Zuführung von Wärme läßt sich durch zwei Auffassungen erklären, deren Unterschied grundsätzlich darin besteht, ob in erster Phase die am Stickstoff

[1]) H. Wieland, Ann. **392**, 129 (1912). [2]) Ber. **55**, 2892 (1922).

gebunden gewesenen Reste das Kraftfeld des Gesamtmoleküls verlassen haben oder nicht. Nur in dem ersten Falle können wir von einem Auftreten freier Radikale sprechen, vorausgesetzt, daß wir im anderen Falle nicht noch besondere Zusatzhypothesen aufstellen. Die Arbeiten von Wieland und seinen Mitarbeitern[1]) über die thermische Zersetzung der Azotriphenylmethane haben einwandfrei gezeigt, daß das Radikal Triphenylmethyl in jedem Falle nachgewiesen werden konnte und somit nur die erste Theorie, die eine Sprengung des Gesamtmoleküls vorsieht, zu Recht besteht.

$$R-N=N-R' \rightarrow R\cdot\cdot + R'\cdot\cdot + N_2$$

Die große Anzahl jener Reaktionen, die zweifelsohne eine Sprengung des Verbandes des Gesamtmoleküls ausschließen wie die Benzidinumlagerung[2]), lassen es zweckmäßig erscheinen, auch auf die zweite Theorie — der Stabilisierung innerhalb des Molekülverbandes — einzugehen. Hier müßte in erster Phase neben dem Stickstoff ein Kohlenwasserstoff auftreten, der aus den beiden am Stickstoff gebunden gewesenen Resten zusammengesetzt wäre.

$$R-N=N-R' \rightarrow R-R' + N_2$$

Das Erscheinen der freien Radikale läßt sich nur so erklären, daß erst der gebildete Kohlenwasserstoff in zwei Radikale dissoziiert. Nun zeigt es sich aber, daß die erwarteten Kohlenwasserstoffe meist sehr stabile Verbindungen sind, die unter den Versuchsbedingungen auch nicht eine Spur dissoziieren, wie Tetraphenylmethan aus Phenylazotriphenylmethan, wenn wir nicht zu der Hilfshypothese eines in statu nascendi sich leicht zersetzenden Moleküls greifen wollen.

Dem Auftreten der freien Radikale scheint die Tatsache zu widersprechen, daß bei Ausschluß von Fremdkörpern, die mit den Radikalen leicht reagieren, wie Sauerstoff mit Triphenylmethyl, nicht eine gegenseitige Absättigung immer als Hauptreaktion eintritt. Wieland hat so gezeigt, daß bei der Zersetzung des schon erwähnten Phenylazo-

[1]) Ber. **55**, 1816 (1922). Ann, **446**, 1 (1926). [2]) H. Wieland, Ber. **48**, 1098 (1915).

triphenylmethans nur in der sehr geringen Ausbeute von etwa 2% das Tetraphenylmethan entstand und keine Spur des sehr stabilen Biphenyls mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Dieser Widerspruch läßt sich so erklären, daß in diesem Falle das Radikal Phenyl nur eine sehr kurze Zeit wenigstens bei den Versuchsbedingungen (80°—90°) unzersetzt bestehen kann und, bevor es mit einem zweiten Radikal zusammentrifft, sich entweder mit Wasserstoff zu Benzol absättigt oder in noch unbekannter Weise sich anders stabilisiert. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein unbeständiges Phenylradikal mit einem beständigen Triphenylmethylrest zusammentrifft, ist sehr gering, daß aber zwei der sehr instabilen Phenylradikale noch als solche in ihr gegenseitiges Kraftfeld geraten, scheint praktisch ausgeschlossen zu sein. Ich werde noch darauf zurückkommen, daß diese Erklärung nicht in allen Fällen ausreicht, vielmehr die Tatsachen dafür sprechen, daß auch noch andere Faktoren einer Polymerisation der Radikale im Wege stehen können.

Das verschiedene Verhalten der aliphatischen und aromatischen Azotriphenylmethane bei ihrer Zersetzung läßt sich in folgenden drei Gruppen am besten erkennen.

I. Gruppe der Alkylazotriphenylmethane,

II. Gruppe der Arylazotriphenylmethane,

III. Gruppe der Acylazotriphenylmethane
  a) aliphatische,
  b) aromatische

Körper der Gruppe der aromatischen Acylazotriphenylmethane sind in dieser Arbeit nicht untersucht worden; ich verweise auf die schon erwähnte Arbeit von Wieland.[1])

I.

Gruppe der Alkylazotriphenylmethane.

Das Radikal Benzyl ($C_6H_5.CH_2$··)

Vertreter dieser Gruppe sind schon bekannt, so das von Wieland[2]) dargestellte Azotriphenylmethan, ein sehr instabiler Körper, der schon bei 0 Grad in Stickstoff und Triphenylmethyl dissoziiert.

---

[1]) Ann. **446**, 1 (1926). [2]) Ber. **42**, 3023 (1909).

Das Benzylazotriphenylmethan gehört zu der Reihe des ω-Azotoluols, in der dieses und das nächst höhere Substitutionsprodukt, das Benzylazodiphenylmethan, schon bekannt sind. Das ω-Azotoluol, von Thiele[1]) näher untersucht, tritt in zwei Isomeren auf, der Azo- und Hydrazonform

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N=N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot CH=N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$,

von der die Hydrazonform wie bei vielen dieser einfachen Verbindungen die Energie ärmere und deshalb stabilere ist. Aus der Azoform gelingt es, bei einer Heizbadtemperatur von 150°–160°, zwischen 175°–180° stürmisch, den Stickstoff herauszusprengen, und als Zersetzungsprodukt wird das Dibenzyl erhalten, eine Reaktion, die es offen läßt, ob eine Sprengung des Molekularverbandes stattgefunden hat oder nicht.

Anders verhält sich das Benzylazodiphenylmethan[2]). Zwar spricht seine Darstellung aus Benzaldazin und Phenylmagnesiumbromid[3]) wie sein Verhalten gegen wäßrige Mineralsäuren, durch die sofort Abspaltung von Benzaldehyd eingeleitet wird, für die Hydrazonform, doch zeigt andrerseits die Leichtigkeit, mit der dieser Körper Stickstoff abspaltet, daß ein Gleichgewicht zwischen dieser und der Azoform bestehen muß und daß das Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren, wenn die Azoform durch Zersetzung ausscheidet, sich sehr schnell wieder einstellt.

$$(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N=CH \cdot C_6H_5 \rightleftarrows (C_6H_5)_2CH \cdot N=N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

Seine Zersetzung in Benzol oder Xylol unter Luftausschluß führt in der Hauptsache zum symm. Tetraphenyläthan neben wenig Diphenylmethan und Spuren von Benzaldehyd, Ergebnisse einer typischen Radikalreaktion, da sich das symm. Tetraphenyläthan nur durch Polymerisation, das Diphenylmethan durch Stabilisierung mit Wasserstoff aus dem Radikal Diphenylmethyl gebildet haben kann.

$$(C_6H_5)_2CH \cdot N=N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot\cdot + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot\cdot + N_2$$

---

[1]) Ann. **376**, 265 (1910). [2]) Busch und Fleischmann, Ber. **43**, 741 (1910). [3]) Wieland, die Hydrazine S. 131.

Wieland hält es für möglich, daß die Anlagerung des Phenylmagnesiumbromids an der 1,4 Stellung des Benzaldazins stattfinden könnte, woraus gleich die Azoform resultieren würde.

$$C_6H_5 \cdot CH=N-N=CH \cdot C_6H_5 \xrightarrow[HCl]{C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_2CH \cdot N=N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

Aus dem öligen Rückstande konnten jedoch Produkte [außer dem Benzaldehyd], die von dem Radikal Benzyl herstammen müßten, nicht isoliert werden.

Zur Darstellung des Benzylazotriphenylmethans wurde Triphenylchlormethan mit der doppelt molekularen Menge Benzylhydrazin in ätherischer Lösung zusammengebracht, wobei der Verlauf der Reaktion an dem Auftreten des in Äther völlig unlöslichen salzsauren Benzylhydrazins erkannt wurde. Aus der ätherischen Lösung konnte weder der Hydrazo- noch der Azokörper isoliert werden, als Endprodukt erhielt ich das asymm. Tetraphenyläthan. Das Auftreten des salzsauren Benzylhydrazins in der theoretisch geforderten Menge und das des asymm. Tetraphenyläthans als Endprodukt lassen es als sicher erscheinen, daß der Hydrazo- wie Azokörper intermediär auftreten, der erste aber wegen seiner leichten Dehydrierbarkeit und der zweite wegen seiner Unbeständigkeit nicht gefaßt wurden[1]).

In welcher Weise die Dehydrierung des Hydrazokörpers vor sich gegangen ist, konnte eindeutig noch nicht festgelegt werden. Außer einer Dehydrierung durch Wasserstoffakzeptoren, wie der Sauerstoff der Luft, ist hier auch eine intermolekulare reduktive Umsetzung, wie sie Wieland[2]) beim Hydrazobenzol nachgewiesen hat, nicht ausgeschlossen. Beim letzt erwähnten Falle müßten neben dem Azokörper bezw. seinen Zersetzungsprodukten das Triphenylmethylamin und Benzylamin auftreten, Produkte, die aus der Schmiere nicht isoliert wurden.

$$2\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow$$
$$C_6H_5CH_2\cdot N=N\cdot C(C_6H_5)_3 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$$
$$+ (C_6H_5)_3C\cdot NH_2$$

Außerdem müßte sich in der Annahme, daß der Azokörper nicht beständig sei, der Azostickstoff bei der Einwirkung von Triphenylchlormethan auf Benzylhydrazin quantitativ messen lassen. Der Stickstoff, der bei dieser Umsetzung in ätherischer Lösung gemessen wurde, nachdem das Reaktions-

---

[1]) Es widerspricht den Erfahrungen bei den zahlreichen Kupplungsreaktionen dieser Art, daß sich der Triphenylmethylrest an das Stickstoffatom der Benzylgruppe anlagert zum Benzyltriphenylmethylhydrazin oder zum Benzyltriphenylmethylhydrazotriphenylmethan.

$\begin{matrix}(C_6H_5)_3C\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2$ oder $\begin{matrix}(C_6H_5)_3C\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>\!N.NH.C(C_6H_5)_3$.

[2]) Ber. **48**, 1101 (1915).

produkt 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und nur anfangs Gasentwicklung aufgetreten war, betrug 17% der Menge, die bei einer intermolekularen reduktiven Umsetzung hätte auftreten müssen. Diese Versuchsergebnisse sprechen gegen eine intermolekulare reduktive Umsetzung, die im allgemeinen auch bei anderen Versuchsbedingungen namentlich erst bei höheren Temperaturen stattfindet [1]).

Ich fasse den Reaktionsmechanismus deshalb wie folgt zusammen:

$$\text{I. } 2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2 + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2\cdot HCl$$

$$\text{II. } C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3 + O_2 \rightarrow HO\cdot OH + C_6H_5.CH_2\cdot N=N\cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_3 + N_2$$

Das gebildete asymm. Tetraphenyläthan spricht gegen das Auftreten der freien Radikale beim Zerfall des Azokörpers im Gegensatz zu dem Verhalten des Benzylazodiphenylmethans.

Das Fehlen von Dibenzyl bei der thermischen Zersetzung des Benzylazodiphenylmethans weist darauf hin, daß das Radikal Benzyl keine Neigung hat, sich durch Polymerisation zu stabilisieren, andrerseits ist bei der Bildung von Dibenzyl aus ω.-Azotoluol das Auftreten der freien Radikale nicht bewiesen. Schlubach und Goes[2]) sprechen sich dahin aus, daß die substituierten Methylradikale wie Äthyl und Benzyl sich erst nach Abgabe von Wasserstoff zu stabilisieren suchen und nur Methyl selbst eine Ausnahme macht, indem es sich zu Äthan polymerisiert[3]). Daß Benzyl bei allerdings sehr hoher Temperatur zu einer Disproportionierung fähig ist, zeigt der schon von Dreher und Otto[4]) gemachte Versuch, bei dem aus Di-

[1]) Wieland, Ber. **48**, 1104 (1915). [2]) Ber. **55**, 2893 (1922). [3]) J. Thiele, Ber. **42**, 2575 (1909).

Das Auftreten von Äthylen und Methan in geringem Maße bei der thermischen Zersetzung des Azomethans und in größerer Ausbeute bei seiner Zersetzung durch den elektrischen Funken zeigt im Gegensatz zur obigen Annahme, daß auch das Radikal Methyl sich durch Disproportionierung stabilisieren kann.

[4]) Ann. **154**, 177 (1870).

benzyl beim Leiten durch glühende Rohre Toluol und Stilben entsteht.

$$2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \rightarrow$$
$$2\,C_6H_5\cdot CH_3 + C_6H_5\cdot CH=CH\cdot C_6H_5$$

Faßt man dagegen das Radikal Benzyl als ein phenylsubstituiertes Methylradikal auf, so müßte es noch so beständig sein, sich durch Polymerisation zu Dibenzyl zu stabilisieren. Denn Triphenylmethyl, Diphenylmethyl— siehe auch die Arbeiten von Tschitschibabin[1]) und W. Schlenk[2]), wo dieses Radikal durch Dissoziation des Pentaphenyläthans intermediär auftrat — und Methyl selbst[3]) reagieren in diesem Sinne. Wie sich das Radikal Benzyl wirklich verhält, läßt sich durch das Tatsachenmaterial noch nicht entscheiden. Der vorher erwähnte Versuch von Dreher und Otto, der eine Polymerisation ausschließt, kann auch so verlaufen, daß das Radikal Benzyl garnicht auftritt, sondern diese Reaktion in Analogie zum Hydrazobenzol[4]) im Sinne einer intermolekularen reduktiven Umsetzung erfolgt.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N(H)-N(H)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N(H)-N(H)\cdot C_6H_5 \end{array}\right\} \rightarrow C_6H_5\cdot N=N\cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5\cdot NH_2$$

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5CH(H)-CH(H)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH_2-CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}\right\} \rightarrow C_6H_5\cdot CH=CH\cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5\cdot CH_3$$

II.
Gruppe der Arylazotriphenylmethane.

Das Radikal p-Anisyl [$CH_3O\cdot C_6H_4$ - -].

Der Stammkörper des p-Anisylazotriphenylmethans ist das von Wieland[5]) eingehend untersuchte Phenylazotriphenylmethan. Die Zersetzung dieses Azokörpers hat gezeigt, daß sich die freien Radikale bilden, nachgewiesen durch das Auftreten des Radikals Triphenylmethyl und

---

[1]) Ber, **40**, 367 (1907). [2]) Ber. **43**, 3542 (1910). [3]) Siehe aber auch Anmerkung 3 der Seite 6. [4]) H. Wieland, Ber. **48**, 1098 (1915). [5]) Ber. **55**, 1817 (1922).

seine Isolierung als Peroxyd bis zu einer Ausbeute von 35% der theoretisch möglichen Menge. Eine gegenseitige Absättigung der Radikale findet nur in untergeordneter Weise statt, indem das Tetraphenylmethan, wie schon erwähnt, in einer Ausbeute von etwa 2%, das Biphenyl einwandfrei garnicht festgestellt wurde. Dagegen wurde nachgewiesen, daß sich das Radikal Phenyl zu etwa 10% mit Wasserstoff, dessen Herkunft nicht festgestellt werden konnte, zu Benzol stabilisierte.

Um einen weiteren Einblick in das Verhalten dieses höchst unbeständigen Radikals zu erhalten, wurde die Darstellung seines Derivates, des p-Anisyls, unternommen, dessen Studium zeigte, daß es sich genau so wie das Radikal Phenyl verhält.

Die Darstellung des p-Anisylazotriphenylmethans erfolgte durch Zusammenbringen von p-Anishydrazin mit Triphenylchlormethan, wo bei der Aufarbeitung gleich der Azokörper erhalten wurde. Die Frage, ob es sich hier um eine Dehydrierung durch den Luftsauerstoff oder um eine intermolekulare reduktive Umsetzung handelt, wurde zu Gunsten der erst erwähnten Reaktion entschieden. Zu diesem Zweck wurde die Kupplung unter Luftausschluß vorgenommen, und der Stickstoffwert des so erhaltenen Körpers sowohl durch Verbrennung als auch durch Heizbadanalyse bestimmt. Der Stickstoffwert der Verbrennung war der theoretisch geforderte des Hydrazo- bezw. Azokörpers, während die Heizbadanalyse nur 6,4% Azostickstoff anzeigte bezogen auf den Gesamtazostickstoff gleich 100%. Dieser Hydrazokörper ließ sich in Xylol- oder Chloroformlösung sehr leicht durch Sauerstoff in den Azokörper überführen, selbst die Kristalle des Hydrazokörpers wurden in Berührung mit Luft nach einiger Zeit oberflächlich gelb. Ich fasse die Bildungsweise des Azokörpers wie folgt zusammen:

$$\text{I. } CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2 + (C_6H_5)_3CCl \xrightarrow{Py} CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3 + Py \cdot HCl$$

$$\text{II. } CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3 + O_2 \rightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3 + HO \cdot OH$$

Das p-Anisylazotriphenylmethan ist ein gelber, schön kristallisierter und sehr beständiger Körper mit dem Zers. Punkt 114° bei gleichzeitig lebhafter Stickstoffabgabe.

Das Auftreten der Radikale Triphenylmethyl und p.-Anisyl konnte beim Zersetzen des Azokörpers in indifferenten Lösungsmitteln sichergestellt werden. Als Nachweis diente die bei der Zersetzung sich zeigende orange bis braunrote Färbung des Lösungsmittels, die beim Schütteln mit Sauerstoff zurückging, aber durch die Farbe der Zersetzungsprodukte des Anisylrestes erheblich verdeckt wurde, und die Isolierung von Triphenylmethylperoxyd, das beim Zersetzen im Sauerstoffstrom bis zu 17% der theoretisch möglichen Menge isoliert wurde.

Die bei Ausschluß von Sauerstoff gefundenen Reaktionsprodukte waren Triphenylmethan neben sehr viel Schmieren, die den charakteristischen Geruch von Anisol zeigten. Bei der Zersetzung im Sauerstoffstrom wurden Triphenylmethylperoxyd und Anisol neben viel Schmieren isoliert.

In Analogie mit dem Phenylradikal müssen wir auch das Anisylradikal als einen sehr unbeständigen Atomkomplex ansehen, dessen Unbeständigkeit es ausschließt, daß zwei dieser Reste sich zu p-Dianisyl[1]) oder einer sich mit Triphenylmethyl zu Triphenylmethyl-p.-anisylmethan[2]) polymerisieren. Das Auftreten von Anisol durch Disproportionierung des Anisylkomplexes zeigt seine Affinität zum Wasserstoff, wobei sich der wasserstoffärmere Rest anscheinend erst nach sehr weitgehender Veränderung stabilisiert. Der Wasserstoff des Triphenylmethans stammt auch von den letzt erwähnten Zerfallsprodukten, da bei den Versuchstemperaturen eine Wasserstoffaufnahme des Triphenylmethyls aus dem Lösungsmittel kaum in Frage kommt.

III.

Gruppe der aliphatischen Acylazotriphenylmethane.

Das Verhalten der Acylradikale ist wesentlich anders als das der Arylreste. Es wird charakterisiert erstens durch die größere Beständigkeit dieser Radikale u. zweitens durch die Eigenschaft, mit Sauerstoff Peroxyde zu bilden wie das Triphenylmethyl, die allerdings sehr labile Verbindungen sind. Die Beständigkeit vieler dieser Radikale reicht nicht nur aus, sich mit Triphenylmethyl abzusättigen, sondern sie

---

[1]) A. Gillmeister, Ber. **30**, 2849 (1897). Ullmann, Ann. **332**, 67 (1904). [2]) A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **35**, 3018 (1902).

können lange Zeit unzersetzt in Lösungen bestehen, nachweisbar durch ihre rote Farbe, die beim Schütteln mit Sauerstoff sofort verschwindet, auch wenn die Lösungen unter Kohlensäure oder Stickstoff über 24 Stunden gestanden hatten.

Das Radikal Carbamidyl [$H_2N \cdot CO - - -$].

Der Grundkörper des Triphenylmethylazocarbamids, die Triphenylmethylazocarbonsäure, ist unbekannt, doch ist das Verhalten seines Äthylesters von Wieland[1]) eingehend untersucht worden. Bei Ausschluß von Sauerstoff konnte als Reaktionsprodukt der Triphenylessigester in guter Ausbeute erhalten werden. Der Diäthylester der Oxalsäure, der durch Polymerisation des Radikals Carbäthoxyl entstehen sollte, wurde nicht gefunden, eine Erklärung hierfür zu geben, reichten die experimentellen Unterlagen noch nicht aus. Der Versuch, aus dem Azodicarbonsäureäthylester den Stickstoff durch thermische Zersetzung in Lösungen herauszusprengen, schlug wegen der Beständigkeit dieser Verbindung fehl.

Bei der Zersetzung im Sauerstoffstrom wurde das Triphenylmethylperoxyd und das Peroxyd des Carbonsäureäthylesters isoliert neben Kohlendioxyd, das als Zersetzungsprodukt des letztgenannten Peroxydes nachgewiesen wurde. Dieser übersichtliche Reaktionsverlauf läßt sich auch beim Triphenylmethylazocarbamid erwarten.

Der Versuch, seinen Hydrazokörper durch Kuppeln von Semicarbazid in methylalkoholischer Lösung, in der aus dem salzsauren Semicarbazid mit Natriummethylat vorher die freie Base hergestellt worden war, mit Triphenylchlormethan zu erhalten, führte zum Methyläther des Triphenylcarbinols. Die schwere Löslichkeit des Semicarbazids in allen Lösungsmitteln außer Wasser zwang dazu, das Semicarbazid in wäßriger Lösung mit Triphenylchlormethan in Pyridinlösung zu kuppeln. Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Semicarbazid und Triphenylchlormethan in der Kälte erheblich größer war, als die zwischen Triphenylchlormethan und Wasser. Das Dehydrieren des Hydrazokörpers mit Bromwasser führte zum Triphenylmethylazocarbamid, einem bei Zimmertem-

[1]) Ann. **446**, 31 (1926).

peratur ziemlich beständigen, gut kristallisierten gelben Körper, dessen Verpuffungspunkt zwischen 85°–87° lag.

Bei der Zersetzung des Azokörpers in Xylol unter Kohlensäureatmosphäre färbte sich das Lösungsmittel orangerot, nach 24 Stunden war es rosa gefärbt. Die Lösung wurde durch Schütteln mit Sauerstoff sofort fast vollkommen entfärbt, ein Verhalten, das dem Radikal Carbamidyl zugeschrieben werden muß und gleichzeitig seine Beständigkeit anzeigt. Als Zersetzungsprodukt wurde eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 238° isoliert, das Triphenylessigsäureamid, das nach Schmidlin[1]) bei 240°–241°, nach Bistrzycki[2]) bei 238° schmilzt.

$$(C_6H_5)_3C\cdot N=N\cdot CO\cdot NH_2 \rightarrow$$
$$(C_6H_5)_3C\text{--}+\text{--}CO\cdot NH_2 + N_2$$
$$\downarrow$$
$$(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot NH_2$$

Die Zersetzung des Azokörpers im Sauerstoffstrom führte zu dem Triphenylessigsäureamid als Hauptzersetzungsprodukt, während in Ausbeuten von 10% Triphenylmethylperoxyd und Kohlendioxyd gefunden wurden. Die hohen Ausbeuten an Triphenylessigsäureamid sind auch auf die schwere Löslichkeit des Azokörpers in Xylol oder Petroläther zurückzuführen, der unterhalb seines Verpuffungspunktes bei den Versuchstemperaturen schon im festen Zustand seinen Stickstoff abzugeben vermag. Das Auftreten von Kohlendioxyd führe ich auf die Zerfallsprodukte des intermediär auftretenden Peroxyds des Carbonsäureamids zurück,

$$H_2N\cdot CO-O\cdot O-CO\cdot NH_2$$

über dessen Eigenschaften Näheres noch nicht ausgesagt werden kann. Ein Versuch, bei dem der vom Sauerstoffstrom mitgeführte Petroläther in einem mit Kältemischung gekühlten Gefäß kondensiert und mit Eisessig–Jodkaliumlösung geschüttelt wurde, zeigte anfänglich nur eine geringe Jodausscheidung. Das Auftreten von Kohlendioxyd, sobald die Zersetzung beginnt, spricht für die Unbeständigkeit des Peroxydes bei den Versuchstemperaturen. Untersuchungen über das Schicksal der bei der Zersetzung frei werdenden NH_2–Gruppen sind noch nicht durchgeführt worden.

---

[1]) Ber. **41**, 445 (1908). [2]) Ber. **41**, 691 [1908].

Von einem Derivat des eben beschriebenen Azokörpers, dem Triphenylmethylazocarbonanilid, ist

$$(C_6H_5)_3C\cdot N=N\cdot CO\cdot N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$$

vorerst nur der Hydrazokörper dargestellt worden durch Kuppeln von 4—Phenylsemicarbazid mit Triphenylchlormethan in Pyridinlösung. Der Oxydation dieses Hydrazokörpers stand seine schwere Löslichkeit in Chloroform entgegen.

Die Radikale Triphenylmethylhydrazocarbonyl $[(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH\cdot CO--]$ und Triphenylacethyl $[(C_6H_5)_3C\cdot CO--]$

Zur Darstellung des symm. Di-triphenylmethylcarbohydrazids wurde analog der Herstellungsweise des Triphenylmethylhydrazocarbamids eine wäßrige Lösung von Carbohydrazid zu einer solchen von Triphenylchlormethan in Pyridin gefügt, nachdem das Schütteln einer Suspension von Carbohydrazid in einer Pyridinlösung von Triphenylchlormethan zu keinem befriedigenden Resultat geführt hatte. Wegen der geringen Löslichkeit des Triphenylmethylcarbohydrazids

$$(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$$

im kalten Pyridin wird ein Teil dieses Körpers durch sein Ausfallen der weiteren Kupplung mit Triphenylchlormethan entzogen, es entsteht also immer ein Gemisch des Mono- und Di-triphenylmethylcarbohydrazids, auch wenn ein Überschuß von Triphenylchlormethan zur Kompensierung des durch die Carbinolbildung verbrauchten Chlorides hinzugefügt wird. Zu dem doppelseitigen Hydrazokörper in reinem Zustande gelangt man erst, wenn das Gemisch beider Hydrazokörper in geeigneter Weise nochmals Triphenylchlormethan behandelt wird. Die Dehydrierung dieses sehr beständigen Hydrazokörpers läßt theoretisch zwei Azokörper erwarten.

1. Das Triphenylmethylazocarbohydrazotriphenylmethan.
   $(C_6H_5)_3C\cdot N=N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$
2. Das symm. Carboazo-di-triphenylmethan.
   $(C_6H_5)_3C\cdot N=N\cdot CO\cdot N=N\cdot C\cdot(C_6H_5)_3$

Durch Abspaltung von einem Molekül Stickstoff aus diesen Azokörpern kann ferner noch entstehen

1a. das Triphenylacetylazotriphenylmethan.

$$(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot N=N\cdot C(C_6H_5)_3$$

Der Zusammenhang dieser Azokörper wird am Schluß ihrer Besprechung wiedergegeben werden.

1.

Das Triphenylmethylazocarbohydrazotriphenylmethan.

Bei der Dehydrierung des Hydrazokörpers mit Bromwasser resultiert als Hauptprodukt das Triphenylmethylazocarbohydrazotriphenylmethan, ein kristallisierter gelber Körper mit dem Zersetzungspunkt 96°–97° bei gleichzeitiger Gasabgabe. Die Verbrennungen und Heizbadanalysen zeigten, daß dem Azokörper noch undehydrierter Hydrazokörper in einer Menge von 10–25% beigemengt war. Wegen der ähnlichen Lösungsverhältnisse beider Körper war eine Trennung durch Umkristallisieren erfolglos. Auch eine Oxydation mit einem Überschuß von Bromwasser führte nicht zum Ziel, da am Ende der Oxydation das Auftreten von Gas eine Zersetzung des Azokörpers anzeigte. Trotzdem ist nicht zu verkennen, daß der Hydrazokörper viel eher geneigt ist, zwei Wasserstoffatome abzugeben als der sich hieraus bildende Azokörper, und es ist möglich, daß geeignete Oxydationsmittel zur Reindarstellung des Azokörpers führen werden.

Was die Konstitution dieses Azokörpers anbetrifft so sind ihm zwei Formeln zuzuschreiben in Analogie zu dem Diphenylcarbazon[1]) und zwar die Azo- und seine tautomere Oxyformazylform.

$$(C_6H_5)_3C\cdot N=N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3;$$

$$(C_6H_5)_3C\cdot N=N\cdot C=N\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$$

$$\mathrm{OH}$$

Gleichzeitig können wir aber auch aussagen, daß die Form des Oxyformazyls wie dort[2]) nur den Salzen zukommen wird, vorausgesetzt, daß dieser Azokörper zur Salzbildung

---

[1]) G. Haller, Ann. 263, 275 (1891).
[2]) Bamberger, Ber. 44, 3751 (1911).

befähigt ist, worüber Versuche in dieser Arbeit nicht angestellt wurden.

Bei der Zersetzung des Azokörpers in Xylol bei Sauerstoffausschluß färbt sich die Lösung rotorange, diese Farbe verschwindet beim Schütteln mit Sauerstoff und auch beim Stehen über Nacht fast vollkommen. Außer dem Dicarbohydrazid, das von vorneherein beigemischt war, wurden als Reaktionsprodukte das Triphenylacetylhydrazotriphenylmethan zu 40% der theoretisch möglichen Menge und Schmieren isoliert.

Die Zersetzung im Sauerstoffstrom führte zum Triphenylmethylperoxyd in einer Ausbeute zu 39%, zu CO_2 in einer solchen zu 33% neben den beiden vorher erwähnten Hydrazokörpern und schließlich zu einem Körper mit dem Schmelzpunkt von 155° mit vorhergehender Sinterung bei 152°, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Auftreten der Radikale Triphenylmethyl und Triphenylmethylhydrazocarbonyl ist auch hier zweifellos bewiesen.

$$(C_6H_5)_3C\cdot N=N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow$$
$$N_2 + (C_6H_5)_3C\text{--} + (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\text{--}$$

Das Verschwinden der Radikalfarbe nach einiger Zeit und der hohe Prozentsatz des gebildeten Kohlendioxyds sind dahin zu deuten, daß das Radikal Triphenylmethylhydrazocarbonyl reaktionsfähiger ist als die vorher besprochenen Radikale Carbäthoxyl und Carbamidyl. Auch hier können wir annehmen, daß das Kohlendioxyd von dem intermediär gebildeten Peroxyd des Triphenylmethylhydrazocarbonyls stammte, dessen andere Zerfallskomponenten noch nicht festgestellt wurden.

$$(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\text{-}O\cdot O\text{-}CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$$

Der Zerfall dieses Peroxyds wird sehr weitgehend sein; Triphenylmethylhydrazin, erkennbar an seinem gut kristallisierten Acetylderivat[1]) bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid, wurde nicht nachgewiesen.

1a.

Das Triphenylacetylazotriphenylmethan.

Um zu dem Triphenylacetylhydrazotriphenylmethan zu gelangen, war vorerst das noch unbekannte Triphenyl-

[1]) H. Wieland, Ber. **42**, 3026 (1909).

acetylhydrazin darzustellen. Seine Bereitung aus dem Triphenylessigester durch Kochen mit Hydrazinhydrat schlug fehl; es konnte der Beginn einer Umsetzung noch nicht nach 24 Stunden festgestellt werden. Das Nichteintreten dieser viel angewandten Reaktion ist auf die sterische Hinderung der Estergruppe durch die drei Phenylgruppen der Triphenylessigsäure zurückzuführen, die selbst sehr schwer zu verestern[1]) und deren Ester sehr schwer zu verseifen sind.[2]) Deshalb wurde aus dem Chlorid der Triphenylessigsäure und Hydrazinhydrat das Hydrazid hergestellt, wenn auch die Bildung des symm. Di-triphenylacetylhydrazids mit in Kauf genommen werden mußte. Diese Reaktion muß in der Kälte ausgeführt werden, weil beim Erhitzen sich nur das symm.Di-triphenylacetylhydrazid bildet, das durch Kondensation zweier Triphenylacetylhydrazidmoleküle unter Abspaltung von Hydrazin entstanden sein wird in Analogie der Bildung des Hydrazodicarbonsäuremethylesters aus zwei Molekülen des Hydrazomonocarbonsäureesters.[3])

$$2\ (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \rightarrow$$
$$(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_3 + H_2N\cdot NH_2$$

Die Kupplung des Triphenylacetylhydrazids mit Triphenylchlormethan in Pyridinlösung führt zu dem Triphenylacetylhydrazotriphenylmethan, aus dem durch vorsichtige Oxydation mit Chlorkalklösung der sehr labile Azokörper dargestellt wurde.

Das Triphenylacetylazotriphenylmethan ist ein orange gefärbter Körper, dessen Zersetzungspunkt zwischen 53°—54° liegt. In Chloroformlösung zersetzt er sich schon bei Null Grad, im festen Zustand bei Zimmertemperatur in ein bis zwei Stunden, wobei er gelb wird.

Die Heizbadanalyse zeigte, daß der Azokörper neben Stickstoff die gleiche Menge Kohlenoxyd abspaltete, und daß er nur einen Gehalt von 65% Azostickstoff aufwies, spätere Präparate sind reiner gewesen. Die Farbe der Xylollösung war in der Kälte gelb, in der Wärme orange, dieser Farbwechsel konnte auch noch nach zwei Tagen, wenn die Lösung unter Kohlensäureatmosphäre stand, her-

---

[1]) Meyer u. Heyl Ber. **28**, 2788 (1895). [2]) J. Schmidlin u. H. Hodgson, Ber. **41**, 444 (1908). [3]) O. Diels u. P. Fritzsche, Ber. **44**, 3019 (1911).

vorgerufen werden. Wurde die Lösung mit Sauerstoff geschüttelt, so blieb die gelbe Farbe zum Teil bestehen und es fiel ein Niederschlag von Triphenylmethylperoxyd aus.

Die Zersetzung im Sauerstoffstrom zeigte nicht die geringste Spur von Kohlendioxyd an, als Zersetzungsprodukt wurde das Triphenylmethylperoxyd isoliert.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß in erster Phase die Radikale Triphenylmethyl und Triphenylacetyl auftreten, daß dann aber das letztgenannte Radikal sich sofort durch den weiteren Zerfall in Triphenylmethyl und Kohlenoxyd stabilisiert. Diese Zerfallsgeschwindigkeit ist so groß, daß eine vorhergehende Vereinigung mit Sauerstoff zum Peroxyd nicht stattfinden kann, worauf das gänzliche Fehlen von Kohlendioxyd hindeutet. Ich fasse den Reaktionsverlauf wie folgt zusammen:

$$(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot N=N\cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow$$
$$N_2 + (C_6H_5)_3C-- + [(C_6H_5)_3C\cdot CO--]$$
$$\downarrow$$
$$(C_6H_5)_3C-- + CO$$

Wie schon erwähnt, wird der orange gefärbte Azokörper beim Stehen im evakuierten Exsikkator wie auch so an der Luft gelb, wobei nachgewiesen wurde, daß dieser gelbe Körper weder in Lösung noch bei der Schmelzpunktbestimmung Gas abgab, sondern zwischen 140°–146° sinterte und bei 165° vollkommen geschmolzen war. Der gelbe Körper war in Äther löslich. Beim Umkristallisieren in Toluol wurde ein schwach gelber Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt mit dem des Triphenylmethylperoxyds übereinstimmte. Wir dürfen das resultierende gelbe Produkt nicht allein der „gelben Modifikation" des Triphenylmethyls[1]) bezw. dem Triphenylmethyl selbst[2]) zuschreiben, da seine gelb gefärbte Toluollösung durch Sauerstoff nur zum Teil entfärbt wurde, vielmehr wird die gelbe Farbe außerdem noch den Zersetzungsprodukten des Triphenylmethyls angehören.

2.

Das symm. Carboazo-di-triphenylmethan.

Die großen Bemühungen, das Carboazo-di-triphenylmethan darzustellen, sind erfolglos geblieben. Sie wurden

[1]) J. Schmidlin, Ber. **41**, 2471 (1908).
[2]) H. Wieland, Ber. **42**, 3028 (1909).

unternommen, ehe der vorhergehende Azokörper hergestellt worden war, und lassen nach dem Studium von dessen Eigenschaften wenig Hoffnung, ihn jemals zu isolieren.

Die beiden folgenden Dehydrierungsversuche hatten das Ziel, aus den Zersetzungsprodukten des intermediär gebildeten Azokörpers Rückschlüsse auf die dabei auftretenden Radikale zu ziehen. Die Dehydrierung des Ditriphenylmethylcarbohydrazids mit Brom-Pyridin oder Acetbromamid ergab, daß die dabei frei werdenden quantitativ gemessenen Gasmengen nur 2 Molen Gas entsprachen statt 3 Molen, wie es erwartet wurde.

$$(C_6H_5)_3C\cdot N = N\cdot CO\cdot N = N\cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow$$
$$2\ (C_6H_5)_3C\text{--} + 2N_2 + CO$$

Es ist anzunehmen, daß das Gas nur aus Stickstoff bestand, eine Kohlenoxydbestimmung hat nicht stattgefunden.

Bei den schon beschriebenen Untersuchungen des Triphenylacetylazotriphenylmethans hatten wir gesehen, daß die Carbonylgruppe nur äußerst lose an dem Triphenylmethylrest haftete und eine Stabilisierung in dem Sinne erfolgte, daß Triphenylmethyl und Kohlenoxyd entstand. Also auch hier hätte Kohlenoxyd entstehen müssen, selbst wenn der Azokörper stufenweise den Azostickstoff abgegeben hätte. Da eine Absorption des Kohlenoxyds in Pyridin oder in Chloroform und Aceton nicht stattfindet, so müssen wir schließen, daß die Dehydrierungsmittel nicht nur dehydrierend eingewirkt haben, sondern schon vorher mit dem Hydrazokörper in anderer Weise in Reaktion getreten sind.

Aus diesem Grunde ist die Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte nicht vollständig durchgeführt worden. Bei der Dehydrierung mit Brompyridin konnte Triphenylcarbinol, bei der mit Acetbromamid Triphenylmethylbromid isoliert werden.

Das nachfolgende Schema zeigt den Zusammenhang der eben beschriebenen Azokörper.

$$2\,(C_6H_5)_3Cl + H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \xrightarrow{-2HCl} (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$$

$$\downarrow +Br_2 \; -2HBr$$

$$(C_6H_5)_3C\cdot N{=}N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$$

$$\downarrow -N_2$$

$$(C_6H_5)_3COCl + H_2N\cdot NH_2 \xrightarrow{-HCl} (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \xrightarrow[-HCl]{+(C_6H_5)_3CCl} (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$$

$$+\,CO_2 + Ca\langle^{OCl}_{Cl} \downarrow -CaCl_2 - H_2O - CO_2$$

$$(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot N{=}N\cdot C(C_6H_5)_3$$

$$\downarrow -N_2$$

$$[(C_6H_5)_3C\cdot CO--] + (C_6H_5)_3C--$$

$$\downarrow$$

$$(C_6H_5)_3C-- + CO$$

Zum Schluß sei noch einmal auf die Frage eingegangen, warum eine Stabilisierung der Radikale durch Polymerisation nicht immer als Hauptreaktion eintritt. In der Gruppe der Alkylazotriphenylmethane haben wir einen Fall der Polymerisation in dem Auftreten des symm. Tetraphenyläthans aus dem Radikal Diphenylmethyl kennengelernt, während das Verhalten der Arylazotriphenylmethane bezw. deren Radikale sich auf Grund ihrer Unbeständigkeit vollauf erklären läßt. Dagegen entspricht das Verhalten der Radikale der Acylazotriphenylmethane nicht den Erwartungen. Zwar findet eine gegenseitige Absättigung des Triphenylmethyls mit dem entsprechenden Acylradikal in guter Ausbeute statt, doch in keinem Falle wurde ein Körper isoliert, der auf eine Polymerisation eines Acylradikales hindeutete.

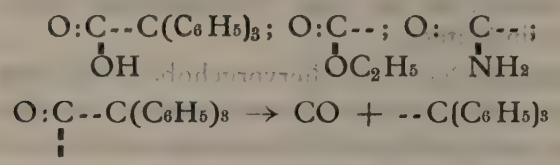
Wieland[1]) hat schon hervorgehoben, daß eine Polymerisation nicht unbedingt stattzufinden braucht, auch wenn das zu erwartende Polymerisationsprodukt unter den Versuchsbedingungen beständig ist. Er wies dabei auf die Entladung der Hydroxylionen an der Anode hin, wo anstatt des Hydroperoxyds Wasser und Sauerstoff ensteht.

$$4\,OH \rightarrow 2\,H_2O + O_2$$

Diese Erklärung reicht für das Verhalten der Acylradikale nicht aus, denn dort findet auf jeden Fall eine Stabilisierung des Hydroxylradikals statt, während die Acylradikale durch eine tagelange Beständigkeit ausgezeichnet sind, vielmehr müssen wir diese Beständigkeit in der Struktur der Radikale selbst suchen. Der Grund muß in dem Verhalten der allen diesen Radikalen gemeinsamen Karbonylgruppe liegen, die eine innere Stabilisierung des Radikals so weit bewerkstelligt, daß eine gegenseitige Absättigung zweier gleicher Gruppen nicht mehr notwendig wird. Dieses abnorme Verhalten der Carbonylgruppe sehen wir in der Triphenylessigsäure und allen ihren Verbindungen, wo die OH-Gruppe durch einen anderen einwertigen Rest ersetzt ist. Durch die räumliche Anordnung der drei Phenylgruppen ist die Carbonylgruppe nur sehr locker an den Methylrest gebunden, sodaß das Radikal Triphenylmethyl sich durch Lösung dieser Bindung stabilisiert. Trotzdem

[1]) Ann. **392**, 129 (1912); Ber. **55**, 1820 (1922).

sind die Triphenylessigsäure und die ihr zugehörigen Verbindungen äußerst beständige Substanzen, deren abnormen Charakter in dem Festhaften der Hydroxyl-bezw. Halogen- oder Estergruppe an der Carbonylgruppe zum Ausdruck kommt und dadurch dem ganzen Molekül seine Beständigkeit ermöglicht. Betrachten wir nun die Radikale Carbäthoxyl oder Carbamidyl von diesem Standpunkt— der unter Umständen weitgehenden Absättigung von zwei freien Carbonylvalenzen mit einem einwärtigen Reste—aus, so können sie in monemolekularer Form in den geringen Konzentrationen wohl für sich existieren, ohne im Widerspruch zu ihrem sonstigen Verhalten wie der Absättigung mit Triphenylmethyl oder Sauerstoff zu stehen.



Wir finden hierin gleichzeitig eine Erklärung, warum diese Radikale sich nicht unter Abspaltung von Kohlenoxyd stabilisieren wie die Radikale Triphenylacetyl und Diphenylacetyl, denn nur diese lassen wegen ihrer zwei bezw. drei Phenylgruppen an dem Methylkohlenstoff eine derartige innere Stabilisierung nicht mehr zu.

Praktischer Teil.

I.

Gruppe der Alkylazotriphenylmethane.

Benzylazotriphenylmethan

$[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{=}N \cdot C(C_6H_5)_3]$

Reaktionsprodukte bei der Kupplung von Benzylhydrazin u. Triphenylchlormethan.

Eine ätherische Lösung von 3,6 g Triphenylchlormethan wurde zu einer solchen von der doppelmolekularen Menge (3,1 g) Benzylhydrazin[1]) gefügt, wobei möglichst konzentriert gearbeitet wurde. Es trat keine Erwärmung ein, doch fiel nach einiger Zeit ein Niederschlag aus. Die Reaktion war etwa nach vier Stunden bei Zimmertemperatur beendet.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und im abs. Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 110° und wurden durch Mischschmelzpunkt als salzsaures Benzylhydrazin indentifiziert. Statt 2 g entstanden 1,9 g dieses Salzes, was 95% der geforderten Menge entspricht.

Die Ätherlösung wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Es hinterblieb eine Schmiere, die beim Stehen an der Luft gelblich wurde und langsam Gas entwickelte. Nach 48 Stunden wurde die Schmiere mit abs. Alkohol kurz aufgekocht und heiß filtriert. Die aus dem Alkohol ausgeschiedenen Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 135°—137°, nochmaliges Umkristallisieren erhöhte ihn auf 143°. Diese Substanz zeigte sich identisch mit dem von Gomberg[2]) hergestellten asymm. Tetraphenyläthan mit dem Schmelzpunkt von 140° [144°],(Mischschmelzpunkt).

Nachweis des Stickstoffs bei der Kupplung bei Ausschluß von einem Oxydationsmittel.

0,6834 g Benzylhydrazin wurden mit 0,8 g Triphenylchlormethan in ätherischer Lösung unter Kohlensäureatmosphäre bei Zimmertemperatur gekuppelt und der gebildete Stickstoff im Azotometer aufgefangen. Es entwickelte sich nur anfangs Gas. Nach 24 Stunden wurde der Versuch abgebrochen.

---

[1]) A. Wohl u. C. Oesterlin, Ber. **33**, 2738 (1900).
[2]) Ber. **39**, 1463 (1906).

0,6834g Subst. 21 ccm N_2 über KOH u. Äther (718 mm Hg, 23° korr. 210 mm Hg)

$^1/_4$ ($C_7H_{10}N_2$) Ber. N 5,74%
Gef. N 0,98%

II.

Gruppe der Arylazotriphenylmethane.

p.-Anisylazotriphenylmethan.

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$

Darst. u. Eig. des p.-Anisylazotriphenylmethans.

3,6 g p.-Anishydrazin[1]), in der 3—4 fachen Menge Pyridin gelöst, fügte ich langsam zu der äquimolekularen Menge (7,2 g) Triphenylchlormethan, das in der dreifachen Menge Pyridin gelöst war, nachdem beide Lösungen vorher auf null Grad abgekühlt worden waren. Nach einer halden Stunde nahm ich das Reaktionsprodukt aus dem Eiswasser und ließ es noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Ein bisweilen sich dabei bildender Niederschlag von salzsaurem Pyridin wurde unberücksichtigt gelassen.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther und Wasser im Scheidetrichter versetzt, und der Ätherauszug mehrere Male mit Wasser und verdünnter Salzsäure zur Fortnahme des Pyridins geschüttelt, mit Calziumchlorid getrocknet und der Äther im Vakuum verdampft. Meist schied sich dabei ein fester kristalliner gelber Körper aus, nur bei zu wenigem Waschen des Ätherauszuges hinterblieb eine Schmiere. In beiden Fällen wurde etwas abs. Alkohol hinzugefügt, abfiltriert und die Kristalle mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen.

Diese Kristalle waren meist noch ein Gemisch von Azo- und Hydrazokörper. Zur vollständigen Dehydrierung wurden sie in möglichst wenig Chloroform gelöst und mehrere Stunden lang trockener Sauerstoff (Luft) hindurchgeleitet, indem ich dafür sorgte, daß sich ausscheidende Kristalle durch Zufügen von Chloroform wieder lösten.

[1]) M. Padoa, Gaz. **44**, 2, 542 (1914).
Da das freie Anishydrazin ein sehr unbeständiger Körper ist, muß es nach seinem Umkristallisieren in Äther sofort gekuppelt werden.

Hierauf fügte ich zu der Chloroformlösung die gleiche Menge abs. Alkohols und stellte sie in eine gute Kältemischung, wobei der Azokörper auskristallisierte. Der so gewonnene Azokörper ist praktisch rein. Durch Abdampfen des Chloroforms aus der Mutterlauge im Vakuum bei Zimmertemperatur ließ sich noch eine weitere Menge Azokörper gewinnen.

Umkristallisieren:

1. Ich löste den Azokörper in der drei- bis vierfachen Menge Toluol bei höchstens 60° und ließ ihn in Kältemischung auskristallisieren. Nachwaschen mit eiskaltem abs. Alkohol. Aus der Mutterlauge wurde durch Zufügen der gleichen Menge abs. Alkohols und stellen in Kältemischung eine weitere Portion Azokörper gewonnen.
2. Der Azokörper wurde in der drei-bis vierfachen Menge siedenden Äthers gelöst, die gleiche Menge abs. Alkohols hinzugefügt und in Kältemischung gestellt. Kristalle mit eiskaltem abs. Alkohol nachwaschen. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt, wobei eine weitere Menge Azokörper erhalten wurde.

Die Ausbeute betrug 4,6 g gleich 47% der Theorie.

Kristallform: aus Chloroform-Alkohol und Toluol sechsseitige Säulen mit Endpyramiden,
aus Äther-Alkohol flache Nadeln.

Zersetzungspunkt beider Formen 114° mit lebhaften Gasentw.

0,1638 g Subst. 0,4969 CO_2 0,0892 g H_2O
$C_{26}H_{22}ON_2$ Ber. C 82,5 H 5,86
Gef. C 82,76 H 6,09
0,1527 g Subst. 10,3 ccm N_2 (743 mm Hg, 20,5°)
[Verbrennung] Ber. $N_{7,40_6}$
Gef. $N_{7,57_7}$

Nachweis des p.-Anisylhydrazotriphenylmethans.

Zum Nachweis, ob der Hydrazokörper durch den Luftsauerstoff dehydriert wurde oder eine intermolekulare reduktive Umsetzung stattfand, wurde die vorher beschriebene Darstellungsmethode zum Isolieren des Hydrazokörpers wie folgt geändert.

Zu dem Reaktionsgemisch von p.-Anishydrazin und Triphenylchlormethan in Pyridin wurde nur die doppelte

Menge Wasser hinzugefügt, nachdem vorher durch Kohlensäureatmosphäre jeglicher Zutritt von Sauerstoff ausgeschlossen war. Hierbei schied sich ein dunkles Öl auf dem Boden des Gefäßes ab, das über Nacht kristallisierte. Die mit Wasser gewaschenen Kristalle mußten wegen des sehr fest anhaftenden Pyridins in Äther gelöst und diese Lösung mehrere Male mit Wasser gewaschen werden. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Calziumchlorid, wurde diese im Vakuum, indem statt Luft Kohlensäure eingeleitet wurde, verdampft, das gelbliche Produkt mit abs. Alkohol angerieben und die so gewonnenen Kristalle mit Äther digeriert. Hierbei nahm der Äther den leichter löslichen Azokörper auf, während der farblose Hydrazokörper zurückblieb.

Der Hydrazokörper hatte denselben Zersetzungspunkt wie der Azokörper bei 114°, wobei er sich kurz vorher gelb färbte und lebhaft Stickstoff entwickelte.

0,1512 g Subst. 10,5 ccm N_2 (708 mm Hg, 19°)
C_{26} H_{24} O N_2 [Verbrennung] Ber. N $7{,}36_6$
Gef. N $7{,}42_4$
0,0682 g Subst. 0,3 ccm N_2 (709 mm Hg, 19°)
[Heizbadanalyse] Ber. Azo-N 0,0
Gef. Azo-N 0,47

[Der Hydrazokörper war im Exsikkator oberflächlich wieder gelblich geworden].

Die bei der Heizbadanalyse vollkommen entfärbte Xylollösung wurde nach dem Erkalten durch einhalbstündiges Einleiten von Sauerstoff tief gelb und entwickelte auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Farbwechsel wieder lebhaft Stickstoff.

Zersetzung des Azokörpers in Kohlensäureatmosphäre.

1. Heizbadanalyse.

Der beim Erwärmen sich mit gelber Farbe in Xylol auflösende Azokörper zersetzte sich zwischen 70°—80°. Hierbei trat ein Farbwechsel nach rotbraun auf. Diese Farbe ging beim Stehenlassen nur zum Teil zurück und konnte auch durch Schütteln mit Sauerstoff nicht zum Verschwinden gebracht werden.

a. 0,3370g Subst. 23,1 ccm N_2 (743 mm Hg, 24°)
b. 0,8017g Subst. 54,2 ccm N_2 (734 mm Hg, 21°)
C_{26} H_{22} ON_2 Ber. N $7{,}40_6$
Gef. a. N $7{,}57_7$
b. N $7{,}46_5$

2. Die Zersetzungsprodukte.

a) Das Xylol der Lösung der Zersetzungsprodukte wurde im Vakuum fortgedampft und die zurückbleibende harzige Schmiere im Vakuum bei 2 mm Hg destilliert. Die zwischen 140°—160° übergehende Flüssigkeit erstarrte in der Vorlage. Diese mit Alkohol digerierten Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 92°, gleich dem des Triphenylmethans.

Die Mikroverbrennung ergab:
C_{19} H_{16} Ber. C 93,4 H 6,6
Gef. C 93,29 H 6,54.

b) Das Xylol wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wobei eine Schmiere, die an den Gefäßwänden haftete, zurückblieb. Die getrocknete Schmiere wurde mit abs. Alkohol mehrere Male digeriert, der Alkohol verdunstet und der hierbei verbleibende Rückstand mit Benzol aufgekocht, aus dem sich Kristalle mit dem Schmelzpunkt 91°—92° [Triphenylmethan] abschieden.

Zersetzung des Azokörpers im Sauerstoffstrom.

Der Azokörper wurde im Petroläther bei gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff bei einer Temperatur bis zu 100° zersetzt.

Das während der Zersetzung und beim Abkühlen ausfallende Produkt wurde in Toluol umkristallisiert, es hatte einen Schmelzpunkt von 185°—186° und erwies sich als Triphenylmethylperoxyd. 5,1 g Azokörper lieferten 0,6 g Peroxyd, das sind 17% der theoretisch möglichen Menge.

0,1127 g Subst. 0,3632 g CO_2 0,0611 g H_2O
C_{38} H_{30} O_2 Ber. C 87,96 H 5,83
C 87,92 H 6,07.

Den Petroläther ließ ich über Nacht verdunsten, der Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein Öl über, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende Öl unter gewöhnlichem Druck bei einer Außentemperatur

von 156° fraktioniert, wobei 0,018 g Fraktion [von 2,0 g Azokörper] erhalten wurde. Diese Fraktion enthielt nach der Zeiselbestimmung nur 0,0041 g Anisol.

Zeiselbestimmung: 0,0090 g AgJ

Anisol: AgJ = 0,462 Anisol 0,0041 g.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde zur Prüfung etwa entstandener Säuren in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt.

Die Lauge wurde mit Salzsäure angesäuert und diese Lösung mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung blieb nach seinem Verdunsten nur ein geringer Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Aus der mit Natronlauge geschüttelten Ätherlösung blieb nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers eine Schmiere zurück, die mit Petroläther angerührt wurde. Nach Verdampfen des Petroläthers schieden sich neben der Schmiere einige Kristalle ab, die mit abs. Alkohol gewaschen, einen Schmelzpunkt von 140—144°, nach Umkristallisieren aus Alkohol einen solchen von 153° (unscharf) aufwiesen.

Um das bei der Zersetzung zweifellos auftretende Anisol, das, wie schon erwähnt, an seinem charakteristischen Geruch erkannt wurde, zu isolieren, wurde noch folgender Weg eingeschlagen, der nicht mehr ganz durchgeführt werden konnte.

Der Petroläther des Zersetzungsproduktes wird mit Wasserdampf übergetrieben und die Wasserdampfdestillation solange fortgeführt bis das Wasser klar übergeht. Im Kolben verbleibt ein schmieriger Rückstand. Der Petroläther wird im Scheidetrichter von der wäßrigen Suspension getrennt, diese mit Äther ausgeschüttelt und Petroläther und Äther mit Chlorcalzium getrocknet.

Wie Versuche ergeben haben, gelingt es nur in sehr schlechter Ausbeute aus einer Lösung von Anisol in Petroläther das Anisol mit konzentrierter Schwefelsäure auszuschütteln und aus der Anisol-Schwefelsäureadditionsverbindung das Anisol durch Wasserdampfdestillation wiederzugewinnen.

In einem kleinen Fraktionierkolben mit Widmerspirale und seitlichen Ansatz für einen Tropftrichter wird deshalb zweckmäßiger zuerst der Äther, der nur wenig Anisol

enthält, und dann der Petroläther abdestilliert, indem man durch den kleinen Tropftrichter nach und nach diese Lösungen zufließen läßt. Aus dem zurückbleibenden Öl läßt sich das Anisol herausfraktionieren.

III.
Gruppe der aliphatischen Acylazotriphenylmethane.

Triphenylmethylazocarbamid.

$(C_6H_5)_3C \cdot N = N \cdot CO \cdot NH_2$

Darst. und Eig. des Triphenylmethylhydrazocarbamids.

a] 5 g salzsaures Semicarbazid wurden am Rückflußkühler mit Methylalkohol gekocht, bis sie sich darin gelöst hatten, und nach dem Erkalten mit der äquivalenten Menge [2,5 g] Natriummethylat versetzt. Das beim Einengen der Lösung ausfallende Kochsalz wurde abfiltriert und zu der methylalkoholischen Semicarbazidlösung die einhalb molekulare Menge [6,4 g] Triphenylchlormethan in der Kälte gefügt. Es stellte sich dabei heraus, daß die Verätherungsgeschwindigkeit größer als die Kupplungsreaktion war, es entstand also in der Hauptsache der Methyläther des Triphenylcarbinols, Schmelzpunkt 82°.

b] 3,8 g Semicarbazid[1]) wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung die äquimolekulare Menge (14,1 g) Triphenylchlormethan in der vierfachen Menge Pyridin gefügt, nachdem beide Lösungen vorher auf null Grad abgekühlt worden waren. Bei der Reaktion trat Erwärmung ein. Nach einstündigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches wurde etwas Äther hinzugefügt und der Hydrazokörper mit Wasser ausgefällt. Absaugen, mit Wasser und dann mit Äther nachwaschen. Der Hydrazokörper wurde in absolutem Alkohol umkristallisiert. Er kristallisierte mit einem Mol Alkohol aus.
Ausbeute 16,2 g gleich 88 % der Theorie.
Zersetzungspunkt 186°—188° unter gleichzeitiger Gasabgabe und Sinterung ab 180°.

[1]) Le Bouveault et René Locquin, Bull. **33**, 162—165 (1905). Nach Wieland läßt sich die freie Base noch einfacher als nach der eben genannten Vorschrift dadurch herstellen, daß man das salzsaure Semicarbazid mit einem Überschuß von Natriumacetat in einer Reibschale gut zerreibt und die freie Base aus den Reaktionsprodukten mit heißem abs. Alkohol extrahiert, aus dem es beim Erkalten kristallisiert.

Kristallform: aus Alkohol längliche Prismen unter dem Mikroskop;
aus Chloroform sternförmig geordnete Nadeln.

0,1306 g Subst. 0,3847 g CO_2 0,0834 g H_2O
$C_{22}H_{25}O_2N_3$ Ber. C 72,69 H 6,94
(Hydr. C_2H_5OH) Gef. C 72,84 H 7,14
0,1441 g Subst. 15,2 ccm N_2 (739 mm Hg, 23°)
Ber. N 11,57
Gef. N 11,67

Durch Erhitzen der Substanz im Vakuum bei einer Temperatur von 110° bis zur Gewichtskonstanz [6 Stunden] wurde der Alkohol aus der Substanz fortgenommen.
Zersetzungspunkt 190°–192° unter gleichzeitiger Gasabgabe und Sinterung ab 182°.

1,2532 g Subst. Ber. 0,1589 g C_2H_5OH
Gef. 0,1552 g C_2H_5OH
0,1577 g Subst. 0,4377 g CO_2 0,0884 g H_2O
$C_{20}H_{19}ON_3$ Ber. C 75,85 H 6,04
Gef. C 75,72 H 6,27
0,1159 g Subst. 13,4 ccm N_2 (744 mm Hg, 17,5°)
Ber. N 13,25
Gef. N 13,16

Darst. und Eig. des Triphenylmethylazocarbamids.

2 g alkoholfreies Triphenylmethylhydrazocarbamid wurden in der sechsfachen Menge Chloroform gelöst und mit einer äquivalenten Menge (32 ccm) Bromwasser unter Eiskühlung dehydriert. Der größte Teil des Azokörpers fiel hierbei aus, wurde abfiltriert und auf dem Tonteller getrocknet. Einen weiteren Teil erhält man durch Zufügen einer gleichen Menge Petroläther zur Chloroformlösung, die vorher vom Wasser getrennt und mit Calziumchlorid getrocknet worden war, und Stellen in Kältemischung.

Zum Umkristallisieren wurde der Azokörper bei 45° in der 12 fachen Menge Chloroform gelöst und mit gleichen Teilen Petroläther gefällt [Kältemischung].
Ausbeute 1,5 g gleich 75% der Theorie.
Zersetzungspunkt: Zwischen 85°–87° verpuffte die Substanz, wenn nicht zu enge Schmelzpunktröhrchen genommen und die Substanz erst ab75° in den Schmelzpunktapparat getan wurde. Im anderen Fall wurde die Substanz schon unterhalb des Verpuffungspunktes weiß, sinterte ab 180° und zersetzte sich zwischen 198°–225°.
Kristallform: aus Chloroform büschelförmige Nadeln.

Zersetzung des Azokörpers in Kohlensäureatmosphäre.

1. Heizbadanalyse.

Der Azokörper war in Xylol schwer löslich ebenso sein Zersetzungsprodukt, sodaß während der Zersetzung immer ein Teil ungelöst blieb. Die Zersetzung fand zwischen 50° und 60° statt, während dessen sich die Lösung orangerot färbte. Nach 24 Stunden war die Lösung rosa gefärbt, diese Farbe verschwand beim Schütteln mit Luft fast vollkommen.

0,2442 g Subst. 19,2 ccm N_2 (719 mm Hg, 20°)
$C_{20}H_{17}ON_3$ Ber. Azo-N 8,89
Gef. Azo-N 8,5

2. Zersetzungsprodukte.

Das in Xilol nicht gelöste Zersetzungsprodukt 0,52 g von 0,91 g Azokörper wurde abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Xylols im Vakuum und Behandeln des schmierigen Rückstandes mit Äther wurden noch weitere 0,1 g Substanz erhalten. Die so gewonnenen 0,62 g Substanz wurden in abs. Alkohol und dann in Xylol umkristallisiert wobei die Kristalle einen Schmelzpunkt von 238°, Sinterung ab 235°, hatten. Das Triphenylessigsäureamid schmilzt bei 238°; 240°–241°.[1])

0,0938 g Subst. 0,2902 g CO_2 0,0524 g H_2O
$C_{20}H_{17}ON$ Ber. C 83,59 H 5,96
Gef. C 83,44 H 6,25
0,1048 g Subst. 4,8 ccm N_2 (749 mm Hg, 21°)
Ber. N 4,9
Gef. N 4,95.

Aus der Mutterlauge des Äthers konnte kein kristallisierter Körper mehr erhalten werden.

Zersetzung des Azokörpers im Sauerstoffstrom.

a] 1,2 g Azokörper wurden in Xylol im strömenden Sauerstoff zersetzt, wobei keine Radikalfarbe auftrat. 0,68 g einer Substanz fielen dabei aus, die bei zweimaligem Umkristallisieren in abs. Alkohol und Toluol einen Schmelzpunkt von 234° hatte, Sinterung ab 228°, und als Triphenylessigsäureamid anzusehen ist.

Nach dem Verdampfen des Xylols im Vakuum blieb eine Schmiere zurück, aus der durch Digerieren mit Äther 0,1 g Substanz mit dem Schmelzpunkt 172° gewonnen wurde.

---

[1]) J. Schmidlin, Ber. **41**, 445 (1908).
A. Bistrzycki, Ber. **41**, 691 (1908).

Der Schmelzpunkt erhöhte sich durch Umkristallisieren in Toluol auf 184°; es war das Triphenylmethylperoxyd.

Mikroverbrennung $C_{38}H_{30}O_2$ Ber. C 87,96 H 5,83
Gef. C 87,18 H 6,13

Der zu geringe Kohlenstoffwert ist auf Verunreinigung durch Triphenylessigsäureamid zurückzuführen, dessen Lösungsverhältnisse denen des Peroxyds sehr ähnlich sind.

b) Der Azokörper wurde wie vorher im Sauerstoffstrom aber in Petroläther vom S.P. 97°—108° zersetzt und gleichzeitig das entweichende Gas mittels Barytwasser auf Kohlendioxyd untersucht, nachdem es vorher durch Abkühlen in Kältemischung vom mitgerissenen Petroläther befreit worden war. Beim Zersetzen des Azokörpers trat im Barytwasser sofort ein Niederschlag auf. Die titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure hatte folgendes Ergebnis:

0,9 g Azokörper $BaCO_3$ gelöst in 15 ccm 0,2 n HCl,
zurücktitriert mit 15,5 ccm 0,1533 n NaOH
entstandenes $BaCO_3$ äquivalent 6,2 ccm 0,1 n HCl
Prozent der theoretisch möglichen Kohlensäure =

$$100 \cdot \frac{6{,}2 \cdot 315{,}2}{20000 \cdot 0{,}9} = 10{,}8.$$

Der überdestillierte in der Kältemischung kondensierte Petroläther wurde mit Eisessig-Jodkaliumlösung geschüttelt, wobei nur eine ganz geringe Jodausscheidung erzielt wurde, die wahrscheinlich nicht von dem etwa vorhandenen Carbamidylperoxyd herstammte.

Das in Petroläther unlösliche Zersetzungsprodukt, 1,4 g von 2,0 g Azokörper hatte einen Schmelzpunkt von 219°—226°, Sinterung ab 183°, der durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol auf 237°, Sinterung ab 232° erhöht wurde. Wie die Elementaranalyse ergab, war dem Triphenylessigsäureamid immernoch Triphenylmethylperoxyd beigemischt.

a. 0,0922 g Subst. 0,2857 g CO_2 0,0513 g H_2O
b. 0,1086 g „ 0,3376 g „ 0,0587 g „
$C_{20}H_{17}ON$ Ber. C 83,6 H 5,96
Gef. a. C 84,54 H 6,23
b. C 84,81 H 6,09

Nach dem Verdunsten der Petrolätherlauge und Digerieren des Rückstandes mit Äther erhielt ich in geringer Ausbeute einen Körper mit dem Schmelzpunkte von 170°, der als Triphenylmethylperoxyd angesehen wurde.

Triphenylmethylazocarbonanilid.

$$\left[(C_6H_5)_3C \cdot N = N \cdot CO \cdot N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right]$$

Darst. u. Eig. des Triphenylmethylhydrazocarbonanilids.

2,8 g 4-Phenylsemicarbazid[1]) wurden in möglichst wenig Pyridin gelöst und unter Eiskühlung zu dieser Lösung die äquimolekulare Menge [5,2 g] festes Triphenylchlormethan nach und nach hinzugegeben. Es trat Reaktion mit nur geringer Wärmetönung ein. Nach einer Stunde wurde der Hydrazokörper mit Äther und Wasser ausgefällt, abfiltriert und der Niederschlag mit Äther nachgewaschen. Eine weitere Portion erhielt ich durch Ausfällen mit halbkonzentrierter Salzsäure. Umkristallisieren mit abs. Alkohol. Ausbeute 5,8 g gleich 80% der Theorie.

Zersetzungspunkt 198°, vorhergehende Sinterung ab 192°.

0,1389 g Subst.	0,4052 g CO_2	0,0757 g H_2O
$C_{26}H_{23}ON_3$	Ber. C 79,4	H 5,9
	Gef. C 79,58	H 6,09
0,1882 g Subst.	17,6 ccm N_2 (728 mm Hg, 16°)	
	Ber. N 10,69	
	Gef. N 10,47.	

Die Oxydation dieses Hydrazokörpers ist noch nicht durchgeführt worden.

Triphenylmethylazocarbohydrazotriphenylmethan.

$$(C_6H_5)_3C \cdot N = N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3$$

Darstellung und Eigenschaft des symm. Di-triphenylmethylcarbohydrazids.

Das Carbohydrazid wurde in sehr eleganter Weise nach der Vorschrift von P. Cazeneuve u. Moreau[2]) aus Diphenylkarbonat und Hydrazinhydrat dargestellt, wobei das Diphenylkarbonat von Kahlbaum bezogen wurde.

a] Zu 8 g Triphenylchlormethan in der vierfachen Menge Pyridin fügte ich die einhalb äquimolekulare Menge [1,3 g] Carbohydrazid in fein pulverisiertem Zustande. Die Suspension wurde 48 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, wobei ich die Reaktion an der Umwandlung der Suspension in einen gröberen Niederschlag erkannte. Dann fügte ich Äther und Wasser hinzu und wusch den Nieder-

[1]) Th. Curtius u. A. Burkhardt, Journ. prakt. **58**, 220 (1898).
[2]) Compt. Rend. **129** (2) 1255 (1899).

schlag mit Wasser und Äther gut nach. Dieser Niederschlag war ein Gemisch von Mono- und Di-triphenylmethylcarbohydrazid, dessen Aufarbeitung nach dem später beschriebenen Verfahren vorgenommen wurde.

b] 5 g Carbohydrazid wurden unter gelindem Erwärmen in der drei- bis vierfachen Menge Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Diese Lösung fügte ich zu einer solchen in Kältemischung gekühlten von der doppelt molekularen Menge [31 g] Triphenylchlormethan in der dreifachen Menge Pyridin. Nach 15 Minuten wurde die Kältemischung entfernt und das Reaktionsgemisch zwei bis drei Stunden sich selbst überlassen, wobei das Gemisch des halb- und ganzseitigen Hydrazokörpers nach und nach ausfiel. Ich fügte etwas Wasser und viel Äther hinzu, filtrierte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser und Äther nach. Er wurde auf einen Tonteller abgepreßt und gut im Exsikkator getrocknet.

Um dieses Gemisch der beiden Hydrazokörper [30 g] in das Di-triphenylmethylcarbohydrazid allein überzuführen, wurde es unter Erwärmen in der drei- bis vierfachen Menge Pyridin gelöst und diese Lösung nur soweit abgekühlt, daß gerade kein Niederschlag ausfiel. Diese Lösung fügte ich zu einer solchen von 20 g Triphenylchlormethan in der dreifachen Menge Pyridin, die mit Eiswasser gekühlt war. Nach einer halben Stunde nahm ich das Reaktionsgemisch aus dem Eiswasser und ließ es mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei das Di-triphenylmethylcarbohydrazid mit der Zeit ausfiel. Es wurde wenig Wasser und Äther hinzugefügt, abfiltriert und der Niederschlag mit Wasser und Äther gewaschen.

Zum Umkristallisieren wurde der Hydrazokörper unter Erwärmen in der vier- bis fünffachen Menge Chloroform gelöst, abgekühlt, die gleiche Menge abs. Äthers hinzugefügt und in Kältemischung gestellt. Er kristallisierte meistens sehr langsam aus. Abfiltrieren und mit abs. Äther nachwaschen. Der so dargestellte Hydrazokörper hatte die Zusammensetzung von 2 Molen Hydrazokörper mit drei Molen Kristallchloroform.

Ausbeute 31 g gleich 74% der Theorie.

Kristallform: unregelmäßig.

Zersetzungspunkt 178°—181° bei vorhergehender Sinterung ab 172°, Gelbfärbung u. Gasentwicklung.

Beim Erwärmen des Hydrazokörpers im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz (5 Stunden) verlor er sein Kristallchloroform.

Zersetzungspunkt 200°-202° mit Gasabgabe, Sinterung ab 193°.

a. 0,8148 g Subst. Ber. a. 0,1907 g $CHCl_3$ b. 0,2010 g $CHCl_3$
b. 0,8463 g „ Gef. a. 0,1850 g „ b. 0,1950 g „

Die zu niedrigen Werte führe ich darauf zurück, daß ein kleiner Teil des Hydrazokörpers mit Kristalläther ausgefallen ist.

0,1556 g Subst. 0,4647 g CO_2 0,0848 g H_2O
$C_{39}H_{34}ON_4$ Ber. C 81,49 H 5,96
Gef. C 81,47 H 6,09
0,1346 g Subst. 12,4 ccm N_2 (712 mm Hg, 22°)
Ber. N 9,75
Gef. N 9,77

Eine Trennung des Mono- und Di-triphenylmethylcarbohydrazids war durch Umkristallisieren in Eisessig möglich [8 bis 10 fache Menge], allerdings war die Ausbeute sehr gering. Das essigsaure Monohydrazid blieb dabei in Lösung, während der doppelseitige Hydrazokörper mit eineinhalb Molen Kristalleisessig auskristallisierte.
Zersetzungspunkt 175°-177° mit vorhergehender Sinterung ab 166° und Gasabgabe.

Kristallform: längliche Prismen.

0,1330 g Subst. 0,3720 g CO_2 0,0724 g H_2O
$C_{34}H_{30}O_3N_8$ Ber. C 75,88 H 6,07
[2 Hydr. 3 CH_3COOH] Gef. C 76,31 H 6,09
0,1874 g Subst. 15,2 ccm N_2 (712 mm Hg, 18,5°)
Ber. N 8,43
Gef. N 8,75

Zum qualitativen Nachweis des Eisessigs wurde der Hydrazokörper in wenig Chloroform gelöst und die Lösung mit Wasser überschichtet, dem ein Tropfen Phenolphtaleïnlösung und Natronlauge zugefügt wurde. Die rot gefärbte wäßrige Schicht entfärbte sich sofort beim Schütteln, bei einem Kontrollversuch ohne Substanz blieb die rote Farbe bestehen.

Zum quantitativen Nachweis wurde die Substanz bis zur Gewichtskonstanz bei 110° im Vakuum gelassen. Zersetzungspunkt 200°-202°, Sinterung ab 193° und Gasentwicklung.

0,4035 g Subst. Ber. 0,0546 g CH_3COOH
(2 Hydr. 3 CH_3COOH) Gef. 0,0539 g CH_3COOH
0,1276 g Subst. 11,9 ccm N_2 (713 mm Hg, 23°)
$C_{39}H_{34}ON_4$ Ber. N $9{,}75_5$
Gef. N $9{,}90_5$

Darstellung und Eigenschaften des Triphenylmethylazocarbohydrazotriphenylmethans.

4,6 g Hydrazokörper in der sechsfachen Menge Chloroform gelöst wurden unter Eiskühlung mit der entsprechenden Menge Bromwasser [32 ccm] dehydriert. Nach Trennung des Eiswassers von der Chloroformlösung und Trocknen derselben mit Calziumchlorid in der Kälte, wurde das Chloroform, ohne zu erwärmen, im Vakuum abgedampft und die zurückbleibende Schmiere mit abs. Alkohol angerieben, wobei nach einiger Zeit der Azokörper schön kristallisiert ausfiel. Absaugen und Nachwaschen mit abs. Alkohol. Ausbeute 3,2 g gleich 92% der Theorie.

Zum Umkristallisieren wurde der Azokörper in der 6 bis 7fachen Menge Chloroform bei 40° gelöst, die gleiche Menge abs. Alkohols hinzugefügt und die Lösung in Kältemischung gestellt. Der Azokörper kristallisierte sehr langsam und in schlechter Ausbeute aus. Eine Trennung des ihm noch beigemengten undehydrierten Hydrazokörpers war auf diesem Wege nicht möglich.

Zersetzungspunkt 96°—97° mit lebhafter Gasentwicklung. Kristallform: sehr kleine Prismen.

a. Verbrennung 0,1165 g Subst. 10,2 ccm N_2 (701 mm Hg, 22°)
a. Heizbadanalyse 0,1192 g „ 4,3 „ „ (705 mm Hg, 22°)
b. Heizbadanalyse 0,1240 g „ 5,0 „ „ (711 mm Hg, 15°)
$C_{39}H_{32}ON_4$ Ber. N 9,79 Azo-N $4{,}89_5$
Gef. a. N 9,13 a. Azo-N 3,79 [= 77,5% Azokörper]
b. Azo-N 4,42 [= 90,5% „]

Rechnet man den der Verbrennung a zugehörenden Stickstoff auf das tatsächlich vorhandene Gemisch von 22,5% [2. Hydr. 3 $CHCl_3$] und 77,5% Azokörper (ohne Kristallchloroform) um, so findet man theoretisch 9,25% N_2 (gefunden 9,13% N_2).

Zum quantitativen Nachweis des beim Azo-Hydrazokörpergemisch vorhandenen Kristallchloroforms wurde dieses, nachdem durch Heizbadanalyse der Azostickstoff bestimmt worden war, bis zur Gewichtskonstanz (2 Tage) im Vakuum auf 61° erwärmt.

0,1870 g Subst.	6,2 ccm N_2 (722 mm Hg, 20°)	
$C_{39}H_{32}ON_4$	Ber. N 4,89$_5$	
(Heizbadanalyse)	Gef. N 3,6 [= 73,5% Azokörper]	
0,3288 g Subst.	Gefundener Gewichtsverlust 0,0208 g	
(Trockenpistole)	Theoretischer Gewichtsverlust an Kristallchloroform von 26,5% bei gemengtem Hydrazokörper	0,0207 g
	Theoretischer Gewichtsverlust, der beim Fortgang des Azostickstoffs eintreten müßte	0,0118 g

Eine Stickstoffbestimmung des so behandelten, gelb gebliebenen Azo-Hydrazokörpergemisches ist nicht mehr ausgeführt worden. Die eben angeführten Befunde sprechen dafür, daß der Azokörper kein Kristallchloroform hat. Wir werden noch sehen, daß das beigemischte Di-triphenylmethylcarbohydrazid isoliert werden konnte.

Zersetzung des Azokörpers in Kohlensäureatmosphäre.

1. Heizbadanalyse.

Der Azokörper löste sich erst beim Erwärmen unter gleichzeitiger Zersetzung zwischen 60°–80° im Xylol auf, wobei die Lösung rotorange gefärbt wurde. Beim Stehenlassen über Nacht oder Schütteln mit Sauerstoff verschwand die Farbe fast vollkommen.

Stickstoffbestimmung siehe weiter vorne.

2. Zersetzungsprodukte.

3 g Azokörper (75%) wurden im Petroläther vom S.P. 98°-107° bei 80° zersetzt, wobei nur ein Teil in Lösung ging. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Nacht unter Kohlensäureatmosphäre gestanden hatte, wurde der nicht lösliche Teil abfiltriert und die Petrolätherlauge im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der ausgefallene Körper wie der Petrolätherrückstand wurden in heißem Benzol gelöst und dazu die gleiche Menge heißen abs. Alkohols hinzugefügt. Der beim Erkalten ausfallende Körper sinterte bei 193° und zersetzte sich zwischen 199° und 201° unter Gasabgabe. Er ist der nicht dehydrierte Hydrazokörper von der Zusammensetzung $[(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH]_2CO \cdot C_6H_6$. Es wurden 0,6 g statt der theoretisch möglichen 0,65 g isoliert.

3,641 mg Subst.	0,292 ccm N_2 (726 mm Hg, 20°)
$C_{45}H_{40}ON_4$	Ber. N 8,59
[Hydr. · C_6H_6]	Gef. N 8,64.

Zur Kontrolle wurde Di-triphenylmethylcarbohydrazid in der 10 bis 15 fachen Menge Benzol gelöst und in der Wärme mit der gleichen Menge abs. Alkohols ausgefällt. Der Zersetzungspunkt stimmte mit dem des oben gefundenen Körpers überein [Mischschmelzpunkt]. Zur Bestimmung des Kristallbenzolgehaltes wurde der so gewonnene Hydrazokörper im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz gelassen.

0,5055 g Subst. Ber 0,0608 g C_6H_6
$C_{45}H_{40}ON_4$ Gef. 0,0632 g C_6H_6

Es ist auch möglich, daß dieser Körper ein Gemisch von 2 Hydr. $3C_6H_6$ + 2 Hydr. $3C_2H_5OH$ ist.

Die Benzolalkoholmutterlauge wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Chloroform gelöst und die doppelte Menge abs. Äthers hinzugefügt. Der hierbei ausfallende Körper – gut mit Äther gewaschen – hatte einen Zersetzungspunkt von 170° bis 172° mit Gasabgabe und Sinterung ab 166°. Er ist das später auf anderem Wege dargestellte Triphenylacetylhydrazotriphenylmethan, identifiziert durch Mischschmelzpunkt und Dehydrierung zum Triphenylacetylazotriphenylmethan mit dem Zersetzungspunkt 53°-54° unter lebhafter Gasabgabe. Ausbeute 0,85 g statt der theoretisch möglichen 2,1 g [= 40%].

Die Chloroformäthermutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und hinterließ eine Schmiere, aus der kein weiterer Körper kristallin erhalten wurde.

Zersetzung des Azokörpers im Sauerstoffstrom.

a. 0,76 g Azokörper wurden in Xylol im strömenden Sauerstoff zersetzt, wobei die Radikalfarbe nur ganz schwach auftrat. Der ausströmende Sauerstoff wurde durch zwei mit Barytwasser gefüllte Peligotrohre geleitet (besser mehr Peligotrohre nehmen) zum Nachweis von Kohlendioxyd. Der beim Zersetzen des Azokörpers sich bildende Carbonatniederschlag wurde titrimetrisch bestimmt. 0,76 g 90% Azokörper sind gleich 0,68 g reiner Azoköper.

$BaCO_3$ gelöst in 10 ccm 0,1 n HCl
zurücktitriert mit 2,05 ccm 0,1 n NaOH
entstandenes $BaCO_3$ äquivalent 7,95 ccm 1/10 n HCl

Prozent der theoretisch möglichen Kohlensäure =

$$100 \cdot \frac{7{,}95 \cdot 572}{20000 \cdot 0{,}68} = 33.$$

Der im Xylol ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, das Xylol im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit dem Niederschlag gemeinsam zweimal aus Toluol umkristallisiert. Es resultierten 0,12 g Triphenylmethylperoxyd, identifiziert durch Mischschmelzpunkt (0,12 g Peroxyd = 39% der theoretisch möglichen Menge).

b. Die Zersetzung des Azokörpers wurde in Petroläther im strömenden Sauerstoffstrom vorgenommen. Der während der Zersetzung und beim Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, der Petroläther im Vakuum abgesaugt und der Rückstand und Niederschlag jeder für sich getrennt mit abs. Äther digeriert. Die im Äther unlöslichen Rückstände wurden vereinigt ebenso die Ätherlaugen.

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit der sechsfachen Menge Chloroform gut digeriert, kurz aufgekocht und nach dem Erkalten das im Chloroform unlösliche Peroxyd abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren in der 12fachen Menge Pyridin hatte das Triphenylmethylperoxyd den Schmelzpunkt von 186° und zeigte mit einer Vergleichsprobe keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Chloroformlösung, die das Di-triphenylmethylcarbohydrazid und das Triphenylacetylhydrazotriphenylmethan enthält, wurde im Vakuum eingedampft und die beiden Hydrazokörper sollten wie bei dem Zersetzungsprodukt in Kohlensäureatmosphäre getrennt werden.

Die Ätherlösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum eine Schmiere, die gut mit abs. Alkohol durchgerieben wurde, wobei ich den Alkohol mehrere Male ergänzte. Dabei wurde ein im Alkohol unlöslicher Körper gewonnen, der mit wenig Äther digeriert einen Schmelzpunkt von 155° zeigte mit vorhergehender Sinterung bei 152°. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht durchgeführt worden.

Triphenylacetylazotriphenylmethan.

$(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$.

Darst. und Eig. des Triphenylacetylhydrazids.

$(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$.

a. 1 g Triphenylessigester[1]) wurden am Rückflußkühler mit 2 ccm Hydrazinhydrat bei einer Heizbadtem-

[1]) J. Schmidlin, Ber. **41**, 444 (1908).

peratur von 120°—130° 24 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde der unlösliche Körper abfiltriert, dessen Schmelzpunkt von 120° an zeigte, daß noch keine Umsetzung stattgefunden hatte.

b. Zu 7,5 g Hydrazinhydrat, das durch Kältemischung gekühlt wurde, fügte ich nach und nach 7,5 g Triphenylacetylchlorid[1]) im festen fein zerriebenen Zustand unter gutem Rühren hinzu. Das sich hierbei bildende Gemisch von Mono- und symm. Di-triphenylacetylhydrazid wurde abgenutscht und der Niederschlag mit Wasser gewaschen.

Zur Trennung dieses Gemisches wurde der Niederschlag in der fünfzigfachen Menge verdünnter Salzsäure kurz aufgekocht und die Lösung heiß filtriert. Hierbei ging das salzsaure Triphenylacetylhydrazid in Lösung und kristallisierte beim Erkalten aus der salzsauren Lösung aus. Kristallform: Nadeln, unter Mikroskop flache Prismen. Zersetzungspunkt 192—202° mit Gasentwicklung, Sinterung ab 181°. Aus der noch heißen Lösung wurde das freie Triphenylacetylhydrazid mit verdünnter Natronlauge als sehr voluminöser amorpher Niederschlag abgeschieden, heiß abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen. Er wurde kristallin durch Umkristallisieren aus Benzol erhalten.

Die Ausbeute betrug 3,1 g gleich 41% der Theorie. Zersetzungspunkt 196° mit geringer Gasabgabe, Sinterung ab 187°.
Kristallform: büschelförmig Nadeln.

0,1647 g Subst. 14,1 ccm N_2 (718 mm Hg, 18°)
$C_{20}H_{18}ON_2$ Ber. N 9,27
Gef. N 9,32.

Der in der heißen Salzsäure unlösliche Rückstand wurde in der 6 bis 7fachen Menge Benzol gelöst und nach dem Abkühlen das symm. Di-triphenylacetylhydrazid mit abs. Äther ausgefällt. Das zweimal so gereinigte Produkt hatte den Zersetzungspunkt von 253° mit vorhergehender Sinterung ab 251°.

4,173 mg Subst. 0,206 ccm N_2 (721 mm Hg, 20°)
$C_{40}H_{32}O_2N_2$ Ber. N 4,89
Gef. N 5,35.

Eine Trennung der beiden Hydrazide war auch durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol möglich. Das Ge-

[1]) J. Schmidlin, Ber. **39**, 634—636 (1906), Ber. **41**, 442 (1908).

misch wurde in der 6 bis 7fachen Menge Benzol gelöst. Beim Abkühlen schied sich das Triphenylacetylhydrazid fast rein ab [Sinterung ab 180°, Zers.-Punkt 192°–193°] und aus der Benzolmutterlauge wurde das Di-triphenylacetylhydrazid mit abs. Äther ausgefällt [Sinterung ab 245°, Zers.-Punkt 250°–251°].

Darst. und Eig. des Triphenylacetylhydrazotriphenylmethans.

3 g Triphenylacetylhydrazid wurden in der sechsfachen Menge Pyridin unter Erwärmen gelöst und zu dieser etwa noch 30° warmen Lösung die äquimolekulare Menge [3 g] festen Triphenylchlormethans hinzugefügt, das sich vollständig auflöste. Ich ließ die Lösung zwei Stunden stehen, wobei nach einiger Zeit das Triphenylacetylhydrazotriphenylmethan ausfiel. Nach Hinzufügen von Wasser und Äther wurde der Niederschlag abgenutscht. Er wurde umkristallisiert durch Lösen in der drei- bis vierfachen Menge Chloroform und Ausfällen mit der doppelten Menge abs. Äthers. Der Hydrazokörper war schon in der gleichen Menge Chloroform gut löslich, diese ziemlich viskose Lösung ließ sich aber sehr schlecht filtrieren.

Ausbeute 4,3 g gleich 80% der Theorie.

Zersetzungspunkt 170°–172° mit Gasabgabe und Sinterung ab 166°.

Kristallform: unter dem Mikroskop flache Prismen.

0,1698 g Subst. 8,4 ccm N_2 (718 mm Hg, 18°)
$C_{39}H_{32}ON_2$ Ber. N 5,14₇
Gef. N 5,39.

Darst. und Eig. des Triphenylacetylazotriphenylmethans.

Das Dehydrieren des Hydrazokörpers mit Jod und Natronlauge sowie mit Bromwasser führte zu keinem befriedigendem Ergebnis.

Da der Azokörper in Lösung sich schon bei null Grad zersetzt, so ist das Arbeiten in größter Konzentration erforderlich, damit der gebildete Azokörper sofort ausfällt. 0,52 g Hydrazokörper wurden in der Wärme in der gleichen Menge Chloroform gelöst und die eiskalte Lösung nach und nach mit einer äquivalenten Menge Chlorkalklösung

[2 ccm einer 1 n $CaOCl_2$-Lösung] versetzt, wobei das Gefäß öfters mit Kohlensäure gefüllt und gut geschüttelt wurde. Hierbei fiel der rotorange gefärbte Azokörper kristallin aus, der schnell abgesaugt, mit in Kältemischung gekühltem Petroläther nachgewaschen und in einem eisgekühlten Exsikkator eine halbe Stunde getrocknet wurde. Ausbeute 0,52 g, davon 0,33 g reiner Azokörper gleich 66% der Theorie.

Zersetzungspunkt 53°–54° mit lebhafter Gasentwicklung. Der Azokörper zersetzte sich in festen Zustande bei Zimmertemperatur in ein bis zwei Stunden vollkommen. Er wurde dabei gelb, zeigte keine Zersetzung zwischen 53° und 54°, sinterte zwischen 140°–146° und hatte den Schmelzpunkt von 165°.

Kristallform: unregelmäßig.

Die Aufarbeitung des aus dem Azokörper entstandenen gelben Produktes durch Umkristallisieren in Toluol ergab Triphenylmethylperoxyd vom Schmelzpunkt 186° [Mischschmelzpunkt]. Andere Produkte konnten nicht isoliert werden.

Zersetzung des Azokörpers in Kohlensäureatmosphäre.

1. Heizbadanalyse.

Der rohe Azokörper wurde, nachdem er eine halbe Stunde im eisgekühlten Exsikator gestanden hatte, in Xylol zersetzt. Dabei wurde das Xylol mittels eines Tropftrichters erst hinzugefügt, nachdem die Luft aus der in Kältemischung gekühlten Apparatur verdrängt worden war. Die Zersetzung begann augenblicklich sehr lebhaft, die Lösung wurde gelb und beim Erwärmen orange. Der Wechsel zwischen orange und gelb, durch Erwärmen und Abkühlen der Xylollösung bewirkt, konnte noch nach zwei Tagen hervorgerufen werden, wenn der Zutritt von Sauerstoff verhindert wurde.

0,5158 g Subst.	31,6 ccm $N_2 + CO$ (721 mm Hg, 21°)	
$C_{39}H_{30}ON_2$	Ber. N + CO	10,33
	Gef. N + CO	6,62

Bestimmung von Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung

32 ccm $N_2 + CO$	16,3 ccm N_2	15,7 ccm CO
	51% N_2	49% CO

2. Zersetzungsprodukte.

Wurde die Xylollösung mit Sauerstoff geschüttelt, so fiel ein Niederschlag von Triphenylmethylperoxyd aus, identifiziert durch Mischschmelzpunkt.

0,5158 g 64% Azokörper lieferten 0,35 g Peroxyd, während 0,32 g die auf den Azokörper bezogene theoretisch möglich Menge war.

Beim Verdampfen des Xylols im Vakuum hinterblieben geringe Mengen Schmieren.

Zersetzung des Azokörpers im Sauerstoffstrome.

0,55 g Azokörper wurden im Sauerstoffstrome bei Zimmertemperatur in Petroläther vom Siedepunkt 40^0—70^0 zersetzt, wobei zum Nachweis von Kohlendioxyd zwei Peligotrohre mit Barytwasser vorgeschaltet worden waren. Während der Zersetzung entstand in der Petrolätherlösung ein weißer Niederschlag [0,35 g], der als Triphenylmethylperoxyd durch Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde. Die Petrolätherlösung war am Ende der Zersetzung noch gelb gefärbt, wenn auch nicht so intensiv wie bei der Zersetzung im Kohlensäurestrom. Die Barytwasserlösung zeigte auch nicht eine Spur von Kohlensäure an.

Symm. Carboazo-di-triphenylmethan.

$[(C_6H_5)_3C{\cdot}N=N{\cdot}CO{\cdot}N=N{\cdot}C(C_6H_5)_3]$

Versuche, zu diesem Azokörper durch Dehydrierung des symm. Di-triphenylmethylcarbohydrazids oder seines halbseitigen Azokörpers mit Bromwasser oder Chlorkalklösung zu gelangen, schlugen in jedem Falle fehl. Die dabei auftretende lebhafte Gasentwicklung zeigte den sofortigen Zerfall des intermediär gebildeten Carboazo-di-triphenylmethans an. Um Rückschlüsse auf die bei dem Zerfall erwarteten Radikale Triphenylmethyl und Carbonyl ziehen zu können, wurde das bei dem Zerfall auftretende Gas quantitativ unter Kohlensäureatmosphäre gemessen, wobei als Dehydrierungsmittel einmal eine Lösung von Brom in Pyridin und zweitens Acetbromamid genommen wurde.

1. Dehydrierung mit Brom-Pyridin.

Zu 0,3154 g reinem Di-triphenylmethylcarbohydrazid wurde die fünffache Menge Pyridin gefügt, worin sich der Hydrazokörper nur zum Teil auflöste. Die mit Kälte-

mischung gekühlte Lösung wurde mit 0,3 g Brom in der 15fachen Menge Pyridin [theoretisch notwendig 0,175 g Brom] versetzt. Der Hydrazokörper wurde anfangs zu dem halbseitigen Azokörper dehydriert, erkennbar an dem Auftreten von gelben Flocken, die, weiter dehydriert, sofort Stickstoff abspalteten. Zum Lösen des zum Teil nicht gelösten Hydrazokörpers wurde das Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr auftrat, nahm ich das Reaktionsgemisch aus der Kältemischung und ließ es bei Zimmertemperatur noch eine Stunde stehen. Am Ende der Reaktion war an Stelle des Hydrazokörpers ein Niederschlag von anscheinend bromwasserstoffsaurem Pyridin getreten, der sich nach Zufügen von etwas Wasser wieder auflöste.

0,3154 g	28,8 ccm (719 mm Hg, 23°)
$C_{39}H_{34}ON_4$	Ber. $9{,}75_5$
	Gef. N 9,60.

Das Zersetzungsprodukt wurde mit einem Überschuß von Wasser aus der Pyridinlösung gefällt.

Ein Teil des Zersetzungsproduktes wurde in Xylol umkristallisiert, wobei ein Körper mit dem Schmelzpunkt 159° erhalten wurde und als Triphenylcarbinol (Schmelzpunkt 162°) anzusehen ist.

Ein anderer Teil wurde mit Äther digeriert und der dabei unlösliche Rückstand in heißem Benzol gelöst und heiß mit Alkohol ausgefällt. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle — flache Prismen — hatten einen Schmelzpunkt von 185°, die für Triphenylmethylperoxyd gehalten wurden, jedoch zeigte die Mikroverbrennung einen 1,3% zu geringen Kohlenstoffwert.

3,668 mg Subst.	11,65 mg CO_2	2,04 mg H_2O
$C_{38}H_{30}O_2$	Ber. C 87,96	H 5,83
	Gef. C 86,64	H 6,22

2. Dehydrierung mit Acetbromamid.[1])

0,2488 reines Di-triphenylmethylcarbohydrazid wurden in Chloroform gelöst und diese Lösung in Kältemischung gekühlt. Dazu fügte ich die vierfach molekulare Menge (0,24 g)[2]) Acetbromamid in eiskaltem Aceton. In kürzester

[1]) R. Behrend u. H. Schreiber, Ann. **318**, 373 (1901). A. Wohl, Ber. **52**, 57 (1919).

[2]) Ein quantitativer Versuch zeigte, daß die doppelt molekulare Menge Acetbromamid, die theoretisch zur Fortnahme von 4 Wasserstoffatomen genügt, den Hydrazokörper nur etwa zur Hälfte bis Zweidrittel dehydrierte.

Zeit zersetzte sich der Hydrazokörper unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

0,2488 g Subst	23 ccm N_2 (718 mm Hg, 20°)
$C_{39}H_{34}ON_4$	Ber. N 9,75
	Gef. N 9,98.

Noch während das Reaktionsgemisch unter Kohlensäureatmosphäre stand, fiel ein in Nadeln kristallisierter Niederschlag aus. Dieser Niederschlag schmolz bei 138°, entwickelte beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak, reagierte in wäßriger Lösung sauer und war das bromwasserstoffsaure Acetamid von der Zusammensetzung $(CH_3CO \cdot NH_2)_2 \cdot HBr$[1]).

Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther und dann mit Alkohol digeriert. Das so erhaltene Produkt sinterte ab 145° und schmolz zwischen 148°—150°. Beim Umkristallisieren aus abs. Alkohol wurden Kristalle vom Schmelzpunkte 80°—81° erhalten. Das erstgenannte Produkt wurde als Triphenylbrommethan (Schmelzp. 152°), das zweite als Triphenylcarbinoläthyläther (Schmelzp. 82°—83°) gedeutet.

[1]) A. Hantzsch und F. E. Dollfus, Ber. **35**, 249 (1902).

Lebenslauf.

Ich wurde am 21. Juni 1895 als Sohn des Professors der Chemie Maximilian Dennstedt in Hamburg geboren. Ich besuchte die Kadettenanstalten Ploen und Bensberg und die Hauptkadettenanstalt Berlin-Lichterfelde, wo ich am 31. Januar 1914 die Reifeprüfung bestand. Bis zum Ausbruch des Weltkrieges wurde ich in der der Hauptkadettenanstalt angegliederten Kriegsschule ausgebildet und dann als Offizier in das Tel.-Bat. 1 Berlin-Treptow versetzt. Während des Krieges tat ich an der Ost- und Westfront Dienst und wurde im Oktober 1918 zum Oberleutnant befördert. Meine Entlassung aus dem Heeresdienst erfolgte 1919. Ich widmete mich seitdem an den Universitäten Berlin, Freiburg i. Br. und München dem Studium der Chemie, Physik und Mineralogie.

Ingofroh Dennstedt.